

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 40 04 106 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 40 04 106.9-45  
㉑ Anmeldetag: 10. 2. 90  
㉒ Offenlegungstag: 22. 8. 91  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 2. 92

㉔ Int. Cl. 5:  
**H 01 M 4/75**  
H 01 M 4/62  
C 23 C 18/31  
C 23 C 18/30  
C 25 D 5/54  
D 06 M 11/83  
D 04 H 1/46  
H 01 M 4/66

DE 40 04 106 C 2

Innerrhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Deutsche Automobilgesellschaft mbH, 3000  
Hannover, DE

㉖ Erfinder:  
Kistrup, Holger, Dipl.-Chem. Dr., 7300 Esslingen, DE;  
Imhof, Otwin, Dipl.-Ing. Dr., 7440 Nürtingen, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 37 10 895 C1  
DE 36 37 130 C1  
DE 36 31 055 C1  
DE 33 18 629 C1

US 5156899

㉘ Faserstrukturelektrodengerüst für Akkumulatoren mit erhöhter Belastbarkeit

DE 40 04 106 C 2

Die Erfindung betrifft ein Faserstrukturelektroden-  
gerüst für Akkumulatoren mit erhöhter Belastbarkeit, be-  
stehend aus einer Nadelfilzbahn aus Kunststoffasern,  
die nach erfolgter Aktivierung chemisch metallisiert und  
noch mit einer Metallschicht galvanisch verstärkt wor-  
den ist.

Für eine mobile, dezentralisierte Stromversorgung ist  
auch heute, wie bereits in der Vergangenheit, ein ständig  
steigender Bedarf vorhanden. Die Akkumulatoren (Bat-  
terien, Stromsampler) stehen dabei an erster Stelle, um  
eine ortsungebundene, zeitlich begrenzt verfügbare  
elektrische Energie zu liefern. Bei den Akkumulatoren  
sind diejenigen, die mit einem wäßrigen Elektrolyt aus-  
gestattet sind — z. B. mit einem sauren Elektrolyt wie  
beim Bleiakkumulator — oder mit einem alkalischen  
Elektrolyt wie bei Nickel/Cadmium-, Nickel/Wasser-  
stoff-, Nickel/Eisen- oder Nickel/Zink-Zellen — wohl  
am stärksten verbreitet. Daneben erlangen auch Akku-  
mulatoren, die mit einem organischen Elektrolyt, einem  
Schmelz- oder Festelektrolyt ausgestattet sind, immer  
mehr an Bedeutung.

Der Nutzwert eines Akkumulators hängt im wesentli-  
chen von zwei Faktoren ab, nämlich der Belastbarkeit  
der Elektroden und der Kapazitätshaltung des Akkumu-  
lators. Daneben gewinnen heute auch noch andere Ge-  
sichtspunkte an Bedeutung, so die Weltmarktpreise für  
die benötigten Metalle oder Fragen des Recyclings für  
ausgediente Akkumulatoren.

Häufig muß in der Praxis auf den einzelnen Verwen-  
dungsfall bezogen ein Kompromiß zwischen der Belast-  
barkeit der Elektroden und der Kapazitätshaltung des  
Akkumulators geschlossen werden, d. h., die Bauart der  
Elektroden ist auf die vorgesehene Funktion abzustim-  
men. Auf die einzelnen Batteriesysteme übertragen be-  
deutet dies, daß z. B. für Akkumulatoren mit Blei/Blei-  
dioxid-Elektroden oder für Akkumulatoren mit Nickel/  
Cadmium-Elektroden ganz bestimmte Elektrodentypen  
für den jeweiligen Einsatzzweck der Speicherzelle ent-  
wickelt wurden. So sind als Elektrodenarten Grobober-  
flächenplatten, Gitterplatten, Röhren-, Panzer- oder  
Stahlplatten oder auch Sinterelektroden zu nennen.

In jüngster Zeit ist man nun bemüht, unabhängig vom  
Batteriesystem ein einheitliches Trägergerüst für die  
Elektroden zu verwenden. Dazu ist bekannt, geeignete  
poröse Kunststoffmaterialien, wie Schaumstoffe, Vlies-  
stoffe oder Nadelfilze, für das Trägergerüst einzusetzen.  
Zur Herstellung des Trägergerüsts wird das Kunst-  
stoffsubstrat zuerst mit edelmetallhaltigen Verbindun-  
gen, z. B. auf der Basis von Palladium/Zinn aktiviert,  
anschließend die so vorbehandelte Oberfläche des  
Kunststoffsubstrates chemisch metallisiert und eventu-  
ell die gebildete Metallschicht noch galvanisch mit einer  
weiteren Metallschicht verstärkt. Auf diese Weise erhält  
man Elektrodengerüste mit einem einheitlichen Aufbau,  
nämlich ein poröses Kunststoffsubstrat, das mit einer  
passend gewählten Metallschicht überzogen ist. Dabei  
wird durch die entsprechend gewählte Dicke des Kunst-  
stoffsubstrates die volumenbezogene Kapazität der  
später vorhandenen Elektrode festgelegt. Die Auswahl  
der abgeschiedenen Metallschichten, auf der Kunst-  
stoffoberfläche erfolgt nach dem vorgesehenen Einsatz  
in einem bestimmten Batteriesystem. Die auf die Kunst-  
stoffoberfläche aufgebrachte Dicke der Metallaufgabe  
stellt schließlich die Fähigkeit des Elektrodengerüsts  
sicher, beim späteren Einsatz des Akkumulators den  
Stromtransport von dem Elektrodengerüst zu dem akti-

ven Material mit einem höheren oder geringeren elek-  
trischen Widerstand zu gewährleisten.

Die Herstellung derartiger Trägergerüste für Faser-  
strukturelektroden gehört heute zum Stand der Technik  
und ist beispielsweise den DE-PS 33 18 629, 36 37 130,  
36 31 055 und 37 10 895 zu entnehmen. Für ein gutes  
Funktionieren einer Elektrode ist es bekanntlich not-  
wendig, daß beim Elektrodengerüst eine genügend hohe  
Porosität aufrechterhalten wird. Da nun unter Beach-  
tung dieser Anforderung bei Nadelfilzen die Nenndicke  
nur bis etwa 1,5 mm verringert werden kann, bedeutet  
dies eine Verminderung der elektrischen Belastbarkeit  
der so ausgestatteten Elektroden. Sich alternativ anbie-  
tende Hochleistungsausführungen für Elektroden, wie  
etwa Sinterelektroden, weisen zwar in punkto Belast-  
barkeit eindeutige Vorteile demgegenüber auf, sind  
aber in der Herstellung wesentlich teurer.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein  
Elektrodengerüst aus Kunststoffasern zu schaffen, wo-  
bei sowohl von der kostengünstigen Verfügbarkeit des  
hochporösen Trägermaterials und seiner leichten Ver-  
arbeitung zu Elektrodengerüsten Gebrauch gemacht  
wird, als auch bei den mit einem solchen Gerüst aus-  
gestatteten Elektroden eines Akkumulators beim Betrieb  
eine erhöhte elektrische Belastbarkeit erzielt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merk-  
malen des Patentanspruches 1 gelöst.

Es hat sich in überraschender Weise herausgestellt,  
daß mit einem solchen erfindungsgemäßen Faserstruk-  
turelektrodengerüst mit den angegebenen Kennzahlen  
für die Nadelfilzbahn, wobei die Nadelfilzbahn über ihre  
ganze Fläche von beiden Seiten vernadelt ist und nur  
mehr eine Nenndicke von 0,5 bis 1,0 mm besitzt, die  
starken Dehnungskräfte, die beim Zyklusbetrieb der  
Elektrode auf das Fasergerüst durch die Volumenarbeit  
des aktiven Materials auftreten, noch aufgefangen wer-  
den können. Dies ist auf die vergrößerte mechanische  
Festigkeit des Elektrodengerüsts durch die doppelte  
Vernadelung des Nadelfilzes zurückzuführen. Dadurch  
ergibt sich für das erfindungsgemäße Faserstruktur-  
elektrodengerüst, welches gegenüber den Gerüsten  
nach dem bekannten Stand der Technik eine geringere  
Dicke besitzt, eine verbesserte elektrische Belastbar-  
keit, da die Festigkeit des Elektrodengerüsts über den  
Lade- und Entladebetrieb der Zelle keinen vorzeitigen  
Schaden erleidet.

Bei der Bestimmung der mechanischen Festigkeit ei-  
ner beidseitig vernadelten Nadelfilzbahn hat sich dabei  
ergeben, daß eine Nadelfilzbahn mit einer Nenndicke  
von nur 0,9 mm bei gleicher Metallbeschichtung und  
gleichen Abmessungen eine etwa gleich große Reiß-  
kraft (im Versuch 450 N) in Längsrichtung erfordert wie  
eine 2,6 mm dicke, nur einseitig vernadelte Nadelfilz-  
bahn. Mithin liegt die mechanische Festigkeit in der  
Längsrichtung bei einer einseitig vernadelten Nadelfilz-  
bahn im gleichen Bereich wie bei einer beidseitig verna-  
delten Nadelfilzbahn, die nur 1/3 der (ursprünglichen)  
Nenndicke aufweist.

Auch in der Querrichtung besitzen die beidseitig ver-  
nadelten Nadelfilze mit den angegebenen Parametern  
gegenüber einseitig vernadelten Nadelfilzen eine grö-  
ßere mechanische Festigkeit. Diese Bestimmung der Fe-  
stigkeit wurde wegen der Dicke des Elektrodengerüsts  
< 1 mm nicht über eine Messung der Reißkraft durch-  
geführt, da eventuell der zur Probehalterung auf die  
Nadelfilzbahn aufzubringende Kleber die Meßergeb-  
nisse verfälscht hätte. Zur Bestimmung wurden Ver-  
gleichsbeobachtungen durchgeführt über das Zyklen-

verhalten des Elektrodengerüsts in bezug auf die Quellung während des Betriebes. Dabei zeigt sich, daß die Elektrodengerüste, die durch Metallisierung eines beidseitig vernadelten Nadelfilzes hergestellt worden waren, im Zyklusbetrieb nach 250 Zyklen nur eine Dickenzunahme von etwa 1/3 aufwiesen gegenüber Elektrodengerüsten, die durch Metallisierung eines einseitig vernadelten Nadelfilzes hergestellt worden waren, wobei diese unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls mit 250 Zyklen betrieben worden waren.

Außerdem ist auch noch anzugeben, daß sich das erfindungsgemäße Elektrodengerüst mit dem aktiven Material besser durchtränken läßt als bei einer nur einseitigen Vernadelung. Dadurch liegt dann auch eine bessere Kontaktierung zwischen dem Elektrodengerüst und dem aktiven Material vor.

Die beidseitige Vernadelung der Nadelfilzbahn kann zeitlich gleichzeitig oder nacheinander auf der Oberseite und der Unterseite der Nadelfilzbahn mittels eines Nadelbarrens oder eines Nadelbrettes erfolgen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen noch näher erläutert.

#### Beispiel 1

Eine Nadelfilzbahn aus Polypropylenfasern, die gleichzeitig beidseitig vernadelt worden war, mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup>, einer Stärke der einzelnen Fasern von 15 µm und einer Länge der Stapelfasern von 40 mm, die eine Nenndicke von 0,95 mm besaß, wurde zuerst in bekannter Weise mit einer Aktivierungslösung auf der Basis von Palladium/Zinn aktiviert und anschließend chemisch vernickelt. Anschließend wurde die so behandelte Nadelfilzbahn mit Wasser gespült und darauf das Waschwasser aus den Poren der Nadelfilzbahn ausgepreßt. Danach wurde die metallisierte Nadelfilzbahn in Teilstücke zerschnitten und diese Stücke in ein Galvanikgestell eingespannt und in einem üblichen Wattschen Vernickelungsbad galvanisch weiter vernickelt. Dieses Vernickelungsbad enthielt Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure. Die galvanische Vernickelung wurde bei einer Badtemperatur von ungefähr 55°C, unter Einhaltung eines pH-Wertes von etwa 4,5 durchgeführt und zwar so lange, bis die Nickelaufgabe auf dem Nadelfilzstück 90 mg/cm<sup>2</sup> betrug.

Danach wurden die galvanisch vernickelten Nadelfilzstücke mit Wasser gespült, getrocknet und anschließend mit einer Schlagschere auf ein normales Elektrodengerüst (10 cm × 10 cm) zugeschnitten und nachfolgend durch Pressen (Kalandrieren) auf eine Dicke von 0,75 mm gebracht. Danach wurden an die vorliegenden Elektrodengerüste jeweils eine Stromfahne angeschweißt und die für die positiven Elektroden von Nickel/Cadmium-Akkumulatoren bestimmten Elektrodengerüste mit einer Nickelhydroxid-Paste gefüllt. Die Füllmenge (Trockenzustand) an Nickelhydroxid betrug etwa 1,2 g/cm<sup>3</sup> Volumen des Elektrodengerüsts.

#### Beispiel 2

Eine Nadelfilzbahn gemäß den Angaben in Beispiel 1 wurde ebenfalls in gleicher Weise mit einer Aktivierungslösung auf der Basis von Palladium/Zinn aktiviert und chemisch vernickelt.

Auch die galvanische Vernickelung wurde in gleicher Weise durchgeführt, bis die Nickelaufgabe auf dem Nadelfilzstück 50 mg/cm<sup>2</sup> betrug. Die so erhaltenen Nadelfilzstücke wurden auch wieder auf ein normales Elektro-

denformat zugeschnitten und durch Pressen auf eine Dicke von 0,5 mm gebracht. Nach dem Anschweißen der Stromfahne wurden diese, für die negativen Elektroden von Nickel/Cadmium-Akkumulatoren bestimmten Elektrodengerüste, mit einer Cadmiumoxid-Paste gefüllt. Die Füllmenge (Trockenzustand) an Cadmiumoxid betrug etwa 1,8 g/cm<sup>3</sup> Volumen des Elektrodengerüsts.

#### Beispiel 3

In einem Nickel/Cadmium-Akkumulator wurden 6 positive Elektroden, die gemäß dem vorhergehenden Beispiel 1 hergestellt worden waren, und 12 negative Elektroden, die gemäß Beispiel 2 hergestellt worden waren, eingebaut. Der Elektrolyt war 8molar an KOH und 0,8molar an LiOH. Bei einer Nennkapazität von 12,5 A bei 1s konnte dem Akkumulator kurzzeitig ein Maximalstrom von 500 A entnommen werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Faserstrukturelektrodengerüsts bestehen insbesondere darin, daß es in einer technisch einfachen und kostengünstigen Weise hergestellt werden kann und die mit einem solchen Gerüst ausgestatteten Elektroden eines Akkumulators beim Betrieb eine erhöhte elektrische Belastbarkeit aufweisen. Das Gerüst wird in einem sehr guten Maße mit dem aktiven Material durchtränkt, womit auch über die gesamte Fläche des Gerüsts eine ausgezeichnete Kontaktierung gegeben ist.

#### Patentansprüche

1. Faserstrukturelektrodengerüst für Akkumulatoren mit erhöhter Belastbarkeit, bestehend aus einer Nadelfilzbahn aus Kunststofffasern, die nach erfolgter Aktivierung chemisch metallisiert und noch mit einer Metallschicht galvanisch verstärkt worden ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Nadelfilzbahn ein Flächengewicht zwischen 50 und 150 g/m<sup>2</sup> besitzt, bei einer Porosität von 60 bis 96%, die Kunststofffasern des Nadelfilzes einen Durchmesser von 10 bis 30 µm aufweisen und die Länge der Stapelfasern 20 bis 40 mm beträgt, wobei die Nadelfilzbahn über ihre gesamte Fläche von beiden Seiten vernadelt ist und die Nenndicke der Nadelfilzbahn 0,5 bis 1,0 mm beträgt.
2. Faserstrukturelektrodengerüst nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kunststofffasern der Nadelfilzbahn aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid oder Aramid bestehen.

— Leerseite —

**BEST AVAILABLE COPY**